

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209335

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 14/06	L			
	P			
B 2 3 B 27/14	A			
C 2 2 C 29/00	Z			
C 2 3 C 16/36				
審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 4 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-34612

(22) 出願日 平成7年(1995)1月31日

(71) 出願人 000233066

日立ツール株式会社

東京都江東区東陽4丁目1番13号

(72) 発明者 佐土原 毅

千葉県成田市新泉13番地の2 日立ツール
株式会社成田工場内

(54) 【発明の名称】 被覆硬質部材

(57) 【要約】

【目的】 皮膜の結晶配向性を最適にすることにより密着性を向上させ耐摩耗性、耐欠損性に優れた被覆硬質部材の提供を目的とする。

【構成】 基体表面にTiとTi以外の周期律表4a、5a、6a族、Alの中から選ばれる2元素、ないし3元素の炭化物、窒化物、炭窒化物を被覆してなる被覆硬質部材において、皮膜のX線回折パターンにおける(200)面のピーク強度をI(200)、(111)面のピーク強度をI(111)としたときに次式 $I_a = I(200) / I(111)$ で表されるIa値が1.5以上とする事による被覆硬質部材。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体表面にPVDまたはCVD法によってTiとTi以外の周期律表4a、5a、6a族、Alの中から選ばれる2元素、ないし3元素の炭化物、窒化物、炭窒化物を被覆してなる被覆硬質部材において、皮膜のX線回折パターンにおける(200)面のピーク強度をI(200)、(111)面のピーク強度をI(111)としたときに、次式

$$I_a = I(200) / I(111)$$

で表されるI_a値が1.5以上であることを特徴とする被覆硬質部材。

【請求項2】 前記皮膜の層とAlN、周期律表4a、5a、6a族の炭化物、窒化物、炭窒化物、のうち1つから選ばれる層を2層以上の多層としたことを特徴とする請求項1記載の被覆硬質部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用範囲】本発明は耐摩耗性、耐欠損性に優れた切削工具、及び耐摩工具として用いられる被覆硬質部材に関する。

【0002】

【従来の技術】切削工具や耐摩工具の耐摩耗性、耐欠損性向上のために基体表面に物理蒸着法(以下、PVDと称する。)や化学蒸着法(以下、CVDと称する。)によりTi、Zr等の炭化物、窒化物、炭窒化物の硬質膜を利用した被覆硬質部材が多く用いられている。特にPVD法で作製された被覆硬質部材は成膜温度が500℃以下と低いため、皮膜と母材の反応が殆どなく母材強度を活かすことができる。そのため現在ではフライス切削用スローアウエイチップ、エンドミルなどに多く用いられている。

【0003】しかしながら、最近では高硬度材の切削や切削速度の高速化が進んでおり、前記Ti、Zr等の炭化物、窒化物、炭窒化物では耐熱性が劣るため刃先が高温になると皮膜が劣化して切削寿命が短い。そこで耐酸化性に優れている(Ti、Al)N膜が注目されるようになり開発が進められている。この膜は前記硬質膜よりも耐熱性に優れており刃先が高温になる高速切削の領域でも優れた性能を発揮し、さらにビッカース硬度も2300~3000と硬く耐摩耗性にも優れている。また、改善案としてTi/Alの比率を限定した特公平5-57705号や(Ti、Al、Zr)N、(Ti、Al、V)Nといったさらに多次元化した皮膜に関する特許(米国特許4871434号)も提案されている。

【0004】更に、PVD、CVD法などで基体上にTi、Zr等の炭化物、窒化物を形成した場合、基体表面の結晶性、及び成膜装置でのガス雰囲気、条件により特定の面に配向した皮膜を得ることができる。特開昭56-156767号公報には、超硬合金またはサーメット

2

の基体表面に被覆されたTi、Zr、Hfの炭化物、窒化物、炭窒化物の皮膜の結晶性が(200)面に強く配向されてなる被覆硬質合金について記載されている。このようにして形成される皮膜の結晶配向性を制御することにより膜特性を向上させることが出来、被覆硬質合金の耐摩耗性、耐欠損性は改善される。

【0005】

【発明が解決しようとしている課題】よって、前記(Ti、Al)N膜についてはTi/Al比により皮膜の特性も変わるため、高硬度の膜を得ることが難しい。さらに皮膜の結晶配向性について検討されたことはなく、皮膜と基体との密着性に問題がある。本発明は、前記問題を解決したものであり硬質部材上にTiとTi以外の周期律表4a、5a、6a族、Alの中から選ばれる2元素、ないし3元素の炭化物、窒化物、炭窒化物を被覆させる場合に、皮膜の結晶配向性を最適にすることにより密着性を向上させ耐摩耗性、耐欠損性に優れた被覆硬質部材の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、超硬部材表面にTiとTi以外の周期律表4a、5a、6a族、Alの中から選ばれる2元素の窒化物を被覆して皮膜の結晶配向性と基体との密着性について検討を行った結果、最適な結晶配向面があることを見出した。すなわち、本発明の被覆硬質部材は基体表面にPVDまたはCVD法によってTiとTi以外の周期律表4a、5a、6a族、Alの中から選ばれる2元素、ないし3元素の炭化物、窒化物、炭窒化物を被覆してなる被覆硬質部材において、皮膜のX線回折パターンにおける(200)面のピーク強度をI(200)、(111)面のピーク強度をI(111)としたときに、

$$I_a = I(200) / I(111)$$

で表されるI_a値が1.5以上であることを特徴としている。また、前記皮膜の層とAlN、周期律表4a、5a、6a族の炭化物、窒化物、炭窒化物のうち1つから選ばれる層を2層以上の多層としたことを特徴としている。

【0007】

【作用】表1に、各種合金ターゲットを用意してアークイオンプレATING法により、バイアス電圧値を中電圧(50~100V)、高電圧(150~200V)、反応ガス(窒素)圧力10⁻¹Paの条件で各種皮膜を3μm作製し、前記I_a値が異なる場合のスクラッチ試験機による臨界荷重値の評価結果を示す。尚、成膜に用いた基体は84WC-3TiC-1TiN-3TaC-9vol%Co組成の超硬工具である。

【0008】

【表1】

3		4			
番号		膜質	ピーク強度比	臨界荷重値 (N)	バイアス電圧値 (V)
比較例	1	(Ti, Al)N	1.2	31	150
	2	(Ti, Zr)N	0.9	27	200
	3	(Ti, V)N	1.1	24	180
	4	(Ti, Hf)N	0.8	25	160
	5	(Ti, Cr)N	1.4	28	150
	6	(Ti, Nb)N	1.0	21	190
本発明例	7	(Ti, Al)N	2.3	54	80
	8	(Ti, Zr)N	1.6	50	90
	9	(Ti, V)N	2.5	45	60
	10	(Ti, Hf)N	3.1	47	90
	11	(Ti, Cr)N	2.7	51	60
	12	(Ti, Nb)N	1.9	42	70

【0009】ところで、表1より、 $I_a = I(200) / I(111)$ の値はバイアス電圧値により調節することが可能である。中電圧と低バイアス電圧値では適当なイオン衝撃のために残留圧縮応力も小さく密着性に優れているが、高バイアス電圧値にするとイオン衝撃が大きくなって残留圧縮応力も大きくなり膜は剥離し易くなる。しかしながら逆に50V未満の低バイアス電圧値では十分なイオン衝撃が得られないために膜は剥離してしまう。そのため、本検討に用いたアークイオンプレーティング装置では、中電圧を最適バイアス電圧値とした。

【0010】これから、どの皮膜においても $I_a = I(200) / I(111)$ が1.5を越えると臨界荷重値が大きくなり密着性が向上することがわかる。このことから、 I_a の値は1.5以上と決定した。本発明は前記窒化物の他に炭化物、炭窒化物にも適用することができる。また本発明はTiとTi以外の周期律表4a、5a、6a族、Alの中から選ばれる3元系の炭化物、窒化物、炭窒化物にも適用することができる。さらにまた本発明は皮膜を形成する基体を限定するものではなく、WC超硬合金やサーメット、ハイス、或いは耐摩合金等用途に応じて適宜選択すれば良い。以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

*【0011】

【実施例】84WC-3TiC-1TiN-3TaC-9vol%Coの組成になるように市販の平均粒径2.5 μ mのWC粉末、同1.5 μ mのTiC粉末、同TiN粉末、同1.2 μ mのTaC粉末をボールミルにて96時間混合し、乾燥造粒の後、SEE42TNのローアウェイチップをプレスし、焼結後、所定の工具形状に加工した。

【0012】このチップ上にアークイオンプレーティング法により各種合金ターゲットを用意して、表2に示すような皮膜を形成した。そしてこれらの被覆超硬工具を以下の切削条件によりフライス切削試験を行い最大摩耗量が0.2mmに達するまでの切削長を求めた。その結果を表2に併記する。

被削材 SKD61

切削速度 250m/min

送り 0.2mm/刃

切り込み 2.0mm

切削油 なし

工具形状 SEE42TN-G9Y

【0013】

【表2】

*

5		6			
番号		膜厚 μm	ピーク強度比	切削長 (μm)	摩耗状態
従 来 例	1	3	1.2	2.3	正常摩耗
	2	3	0.9	2.1	"
	3	3	1.1	1.9	剥離による異常摩耗
	4	3	0.8	1.7	"
	5	3	1.4	2.2	"
	6	3	1.0	2.1	"
本 発 明 例	7	3	2.3	2.9	正常摩耗
	8	3	1.6	3.1	"
	9	3	2.5	2.7	"
	10	3	3.1	3.0	"
	11	3	2.7	2.8	"
	12	3	1.9	2.7	"

【0014】表2より、本発明材7～12はいずれも従来材よりも最大摩耗量が0.2mmに達するまでの切削長が延びるという優れた耐摩耗性を有し、かつ皮膜の密着性が優れているため従来材でみられたようなチッピングやカケが少なく優れた切削性能を示している。

【0015】

*

*【発明の効果】本発明の被覆硬質部材はX線回折パターンの強度比 $I_a = I(200) / I(111)$ が1.5以上の皮膜を有することにより、基体との密着性を向上させ耐摩耗性に優れ格段に長い寿命が得られるものである。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-209335
(43) Date of publication of application : 13. 08. 1996

(51) Int. Cl. C23C 14/06
B23B 27/14
C22C 29/00
C23C 16/36

(21) Application number : 07-034612 (71) Applicant : HITACHI TOOL ENG LTD
(22) Date of filing : 31. 01. 1995 (72) Inventor : SADOHARA TAKESHI

(54) COATED HARD MEMBER

(57) Abstract:

PURPOSE: To increase the adhesion of a film and to improve wear resistance and breaking resistance by specifying the X-ray diffraction pattern of a film, in the member prepared by coating the surface of a base material with carbides, etc., of Ti and other specific elements by PVD method, etc.

CONSTITUTION: This coated hard member can be produced by coating the surface of a base material with the carbides, nitrides, and carbonitrides of binary system or ternary system selected from Ti, group IVA metals other than Ti, group Va metals, group VIA metals, and Al by PVD or CVD method. Further, when the peak intensity in (200) plane in the X-ray diffraction pattern of the film is $I(200)$ and also the peak intensity in (111) plane is $I(111)$, I_a value represented by equation $I_a = I(200)/I(111)$ is ≥ 1.5 . The I_a value can be regulated by the bias voltage value, and, at medium voltage (50-100V), residual stress is decreased because of proper ion bombardment and adhesion is increased. When I_a value exceeds 1.5, the critical load value by a scratch testing machine is increased and adhesion is improved.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07. 04. 1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3016703

[Date of registration] 24. 12. 1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

English Translation of
Japanese Patent Laying-Open No. 8-209335

[Title of the Invention] Coated Hard Member

[Claims for Patent]

1. A coated hard member prepared by coating a surface of a base material with a carbide, a nitride or a carbonitride of binary system or ternary system selected from Ti, 4a, 5a and 6a group elements of the periodic table other than Ti and Al by PVD or CVD method, characterized in that Ia value represented by the following equation is at least 1.5, where I(200) and I(111) represent peak intensity of (200) plane and peak intensity of I(111) plane, of the X-ray diffraction pattern of the coating film:

$$I_a = I(200)/I(111)$$

2. The coated hard member according to claim 1, comprising a multilayer of two or more layers including said coating layer and a layer selected from a carbide, a nitride and a carbonitride of AlN and 4a, 5a and 6a group elements of the periodic table.

[Detailed Description of the Invention]

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to a coated hard member used as a cutting tool and a wear resistant tool having superior wear resistance and superior chipping resistance.

[Prior Art]

In order to improve wear resistance and chipping resistance of cutting tools and wear resistant tools, a coated hard member prepared by utilizing a hard film of a carbide, nitride or carbonitride of Ti, Zr or the like formed by physical vapor deposition (hereinafter referred to as PVD) or chemical vapor deposition (hereinafter referred to as CVD) has been widely used. Particularly, the coated hard member prepared by the PVD is advantageous, as the film formation temperature is as low as 500°C or lower, hardly causing reaction between the coating and the base material, and thus making it possible to make use of the strength of the base

material. Accordingly, said coated hard member comes to be widely used for throwaway tips for milling, end mills and so on.

Recently, however, cutting of very hard materials has been increasingly demanded, and speed of cutting has been increased. The carbide, nitride and nitrided carbide of Ti, Zr or the like mentioned above have insufficient heat resistance. Therefore, when the cutting edge is heated to a high temperature, the coating deteriorates, resulting in short cutting life. Thus, a (Ti, Al) N film having superior oxidation resistance has been attracting attention and developments thereof have been made. This film has higher heat resistance than the hard films mentioned above, exhibiting superior performance in the field of high speed cutting in which the cutting edge is heated to a high temperature, and, in addition, this film has Vickers hardness as high as 2300 to 3000, exhibiting superior wear resistance. Further, Japanese Patent Publication No. 5-57705 proposes an improvement in which the ratio of Ti/Al is limited, and a patent (United States Patent 4871434) proposes a coating of higher dimension such as Ti, Al, Zr) N and (Ti, Al, V) N.

Further, when a carbide or nitride of Ti, Zr or the like is formed on a base by the PVD or CVD, it is possible to obtain a coating oriented to a specific plane, dependent on the property of the crystal on the base surface and gas atmosphere and conditions in the film forming apparatus. Japanese Patent Laying-Open No. 56-156767 discloses a coated hard alloy, in which crystal property of the coating consisting of carbide, nitride or carbonitride of Ti, Zr or Hf coated on a base surface of cemented carbide or Cermet has strong orientation to the (200) plane. By controlling the crystal orientation of the coating formed in this manner, the film characteristic can be improved, and the coated hard alloy comes to have improved wear resistance and chipping resistance.

[Problems to be Solved by the Invention]

In said (Ti, Al) N film, the coating characteristic depends on the ratio of Ti/Al, and therefore it is difficult to provide a film having high hardness. Further, there has been no study on the crystal orientation of the coating, and there is a problem in adhesion between the coating and the base. The

present invention was made to solve the above described problem, and its object is to provide a coated hard member having superior wear resistance and superior chipping resistance, by improving adhesion through optimization of crystal orientation of the coating, when a carbide, a nitride or a carbonitride of binary system or ternary system selected from Ti, 4a, 5a and 6a group elements of the periodic table other than Ti and Al is coated on a hard member.

[Means to Solve the Problems]

The inventor studied crystal orientation of the coating and adhesion to the base when a nitride of binary system selected from Ti, 4a, 5a and 6a group elements of the periodic table other than Ti and Al is coated on a surface of a cemented carbide material. As a result of the study, the inventor has found that there is an optimal crystal orientation plane. More specifically, the present invention provides a coated hard member prepared by coating a surface of a base material with a carbide, a nitride or a carbonitride of binary system or ternary system selected from Ti, 4a, 5a and 6a group elements of the periodic table other than Ti and Al by PVD or CVD method, characterized in that I_a value represented by the following equation is at least 1.5, where $I(200)$ and $I(111)$ represent peak intensity of (200) plane and peak intensity of $I(111)$ plane, of the X-ray diffraction pattern of the coating film:

$$I_a = I(200)/I(111).$$

Further, the coated hard member includes a multilayer of two or more layers including said coating layer and a layer selected from a carbide, a nitride and a carbonitride of AlN and 4a, 5a and 6a group elements of the periodic table.

[Function]

Table 1 shows the result of evaluation of critical load of various coatings, evaluated by a scratch tester, where the various coatings were prepared to the thickness of 3 μm from various alloy targets, by arc ion plating under the condition of middle (50-100 V) and high (150-200 V) bias voltage values and a reaction gas (nitrogen) pressure of 10^{-1} Pa, with said I_a values made different. The base used for film formation was a

cemented carbide tool having the composition of 84 WC-3TiC-1TiN-3TaC-9vol%Co.

Table 1

No.	Film Quality	Peak Intensity Ratio	Critical Load Value (N)	Bias Voltage Value (V)
Comparative examples	1 (Ti, Al) N	1.2	31	150
	2 (Ti, Zr) N	0.9	27	200
	3 (Ti, V) N	1.1	24	180
	4 (Ti, Hf) N	0.8	25	160
	5 (Ti, Cr) N	1.4	28	150
	6 (Ti, Nb) N	1.0	21	190
Examples of the present invention	7 (Ti, Al) N	2.3	54	80
	8 (Ti, Zr) N	1.6	50	90
	9 (Ti, V) N	2.5	45	60
	10 (Ti, Hf) N	3.1	47	90
	11 (Ti, Cr) N	2.7	51	60
	12 (Ti, Nb) N	1.9	42	70

As can be seen from Table 1, the value $I_a = I(200)/I(111)$ can be adjusted by the bias voltage value. When the bias voltage value is middle and low, ion impact is moderate so that residual compressive stress is low and superior adhesion can be attained. When the bias voltage value is high, ion impact becomes too large, the residual compressive stress also increases and the coating film tends to be peeled off. When the bias voltage value is too low to be lower than 50 V, sufficient ion impact cannot be attained, and hence the coating film peels off. Therefore, in the arc ion plating apparatus used for the study, middle voltage is selected as the optimal bias voltage value.

From the foregoing, it can be understood that in any of the coating films, when $I_a = I(200)/I(111)$ exceeds 1.5, the critical load value increases and the adhesion improves. Thus, the value I_a is determined to be at least 1.5. In addition to the nitride described above, the present invention is also applicable to a carbide and a nitrided carbide. Further, the present invention is applicable to a carbide, a nitride and a nitrided carbide of ternary system selected from Ti, 4a, 5a and 6a group elements of the periodic table other than Ti and Al. Further, in the present invention, the

Table 2

No.		Film Thickness μm	Peak Intensity Ratio	Cutting Length (m)	State of Wear
Comparative examples	1	3	1.2	2.3	Normal wear
	2	3	0.9	2.1	"
	3	3	1.1	1.9	Abuormal wear caused by abrasion
	4	3	0.8	1.7	"
	5	3	1.4	2.2	"
	6	3	1.0	2.1	"
Examples of the present invention	7	3	2.3	2.9	Normal wear
	8	3	1.6	3.1	"
	9	3	2.5	2.7	"
	10	3	3.1	3.0	"
	11	3	2.7	2.8	"
	12	3	1.9	2.7	"

As can be seen from Table 2, examples 7 to 12 of the present invention exhibited superior wear resistance, as each example has the cutting length until the maximum wear amount reaches 0.2 mm extended longer than the conventional examples. Further, the examples of the present invention exhibited superior cutting performance, with less chipping than experienced in the conventional examples, as the examples of the present invention have superior coating adhesion.

[Effects of the Invention]

The coated hard member of the present invention having the coating of which intensity ratio $I_a = I(200)/I(111)$ of the X-ray diffraction pattern is at least 1.5 improves adhesion with the base, and provides superior wear resistance and significantly longer life.